

Electrolytic deposition of metal coating

Publication number: JP9509222 (T)

Publication date: 1997-09-16

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; C25D21/18; H05K3/24; C25D17/00; C25D21/00; C25D21/12; H05K3/24; (IPC1-7): C25D21/06; C25D17/00; C25D21/18

- European: C25D21/14

Application number: JP19950522071T 19950223

Priority number(s): WO1995DE00297 19950223; DE19944405741 19940223

Also published as:

JP3454829 (B2)

DE4405741 (C1)

EP0746640 (A1)

EP0746640 (B1)

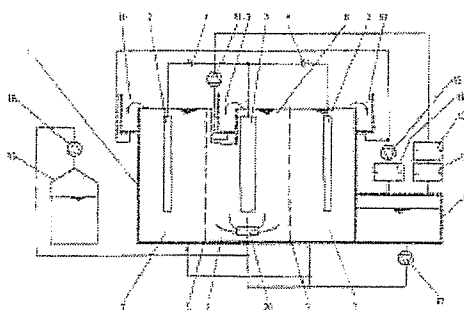
CA2179904 (C)

more >>

Abstract not available for JP 9509222 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 4405741 (C1)**

The electrolytic deposition of metal coatings having predetermined physical properties uses a galvanising plant contg. anodes (which may or may not be consumed) located in an electrolytic cell, and a circulating electrolyte. Electrolyte is fed into the electrolytic cell and is sepd. using ion permeable membranes in such a way that electrolyte contained in the anodic and cathodic chambers does not mix. Also, organic components (which determine the metal coating physical properties) are added to the electrolyte only at the site of utilisation, and filters are in place to separate residual organic components and degradation prods. from the circulating electrolyte.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

.Family list

7 application(s) for: JP9509222 (T)

1 Electrolytic deposition of metal coating

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
[DE]

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: AT181118 (T) — 1999-06-15

2 METHOD AND DEVICE FOR ELECTROLYTICALLY DEPOSITING METALS FROM ELECTROLYTES CONTAINING ORGANIC ADDITIVES

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
[DE]

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+7)

Publication info: CA2179904 (A1) — 1995-08-31
CA2179904 (C) — 2006-01-31

3 Electrolytic deposition of metal coating

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
[DE]

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: DE4405741 (C1) — 1995-06-01

4 METHOD OF ELECTROLYTICALLY DEPOSITING METALS FROM ELECTROLYTES CONTAINING ORGANIC ADDITIVES

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
[DE]

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: EP0746640 (A1) — 1996-12-11
EP0746640 (B1) — 1999-06-09

5 Electrolytic deposition of metal coating

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: ES2133751 (T3) — 1999-09-16

6 Electrolytic deposition of metal coating

Inventor:

Applicant:

EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: JP9509222 (T) — 1997-09-16
JP3454829 (B2) — 2003-10-06

7 METHOD OF ELECTROLYTICALLY DEPOSITING METALS FROM ELECTROLYTES CONTAINING ORGANIC ADDITIVES

Inventor: SCHNEIDER REINHARD [DE]

Applicant: ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
[DE] ; SCHNEIDER REINHARD [DE]

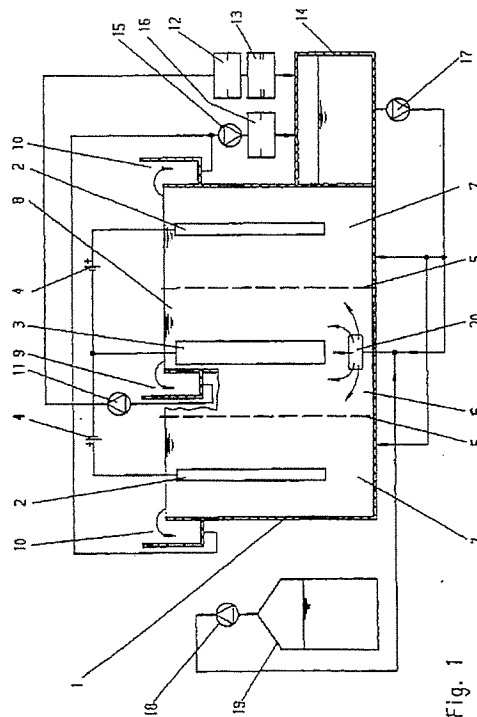
EC: C25D21/14

IPC: C25D17/00; C25D21/06; C25D21/14; (+9)

Publication info: WO9523247 (A2) — 1995-08-31
WO9523247 (A3) — 1996-01-11

(11)特許出願公表番号

(43)公表日 平成9年(1997)9月16日



【特許請求の範囲】

1. 金属の所定の物理特性の制御のために用いられる添加化合物が添加され液流によって動かされ循環する処理溶液を用いて上記金属を処理材料の表面に電解的に析出するための方法にして、

- ー 添加化合物が流れによって素早く処理材料に到達することができる設備の位置で処理溶液に添加され、
- ー 溶液が処理材料と陽極とに接触し、そして
- ー 析出空間での処理溶液が導かれ、及び/又は陽極の近傍（陽極空間）にある溶液と処理材料の近傍（陰極空間）にある溶液とがイオン透過性手段によって相互に隔てられ、これらの溶液が混じりあわず、
- ー 生じた分解生成物と消費されなかった添加化合物とがフィルターによって陽極空間にある溶液及び/又は陽極空間及び/又は陰極空間から流れ去る溶液から除去される方法。

2. 陽極空間に供給された処理溶液に、特有の添加剤が適量供給され、陽極空間で生じる分解生成物を含めてその残留物が、濾過されるべき構成要素に適するフィルターによって、循環する復帰溶液から濾過されることを特徴とする請求項1に従う方法。

3. 添加化合物が、陰極空間とつながる陰極流れ循環にある処理溶液及び陽極空間とつながり陰極流れ循環から隔てられた陽極流

れ循環にある処理溶液から、個々の循環に付設されたフィルターによって、分離されることを特徴とする請求項1又は2に従う方法。

4. 陰極空間に流れ添加化合物を含有しない処理溶液に、定常的に、処理溶液中で調整されるべき濃度に対応する量の添加化合物が添加されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

5. 後投与される添加化合物の量が、概ね不足する添加化合物の結果として、当該化合物が処理溶液に添加されるべき箇所で、循環する処理溶液容量から導出されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

6. カールスタンドフィルター、ディスクフィルター、堆積フィルター、重力分

離器、活性炭フィルター、浸透フィルター、分子スクリーン及びイオン交換体からなる群から選択されたフィルターが使用されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

7. 溶液が先ず第一粒子フィルターにおいて、その後、活性炭によって濾過されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

8. 処理溶液が処理材料からフィルターを介して陽極に、そしてそこから再び処理材料に戻すように循環されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

9. 陽極空間の溶液と陰極溶液の溶液とが別々に循環され、濾過されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に従う方法。

10. 不溶性陽極の使用の際に、金属の電解析出によって生じた処理溶液中の金属イオンの消失が、処理溶液に添加された電気化学的に可逆な酸化還元系の化合物による金属部分の化学的分解によって、補償されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に従う方法。

11. 金属部分の同時分解の際に再生空間に循環して供給された酸化還元系の金属溶解化合物の実用上全てが、化学的に還元されるような大きさの有効表面を、分離した再生空間(10)にある金属部分が有することを特徴とする請求項10に従う方法。

12. 液体流れによって動き循環する処理溶液を用いて処理材料(3, 24)(陰極)の表面上に所定の物理特性の金属を電解的に析出するための装置にして、金属の物理特性の制御のために用いられる添加化合物が適量供給されるようになっており、

— 処理材料用の析出空間(6, 26; 7, 29)、陽極(2, 25)、当該陽極に対して処理材料を偏極するための電力供給部(4)並びに装置内に処理溶液を搬送するためのポンプ(11, 15, 17, 30, 35)及び配管、

— 処理材料への処理溶液の流れ案内のための手段及び／又は陽極の近傍(陽極空間(7, 29))にある溶液と処理材料の近傍(陰極空間(6, 26))にある溶液との混ざり合いの回避のた

めのイオン透過性手段（5，28）、

ー 適量供給されるべき添加化合物が直接処理材料に流されることとなる循環での位置に配置された、処理溶液への添加化合物の適量供給のための手段（18，19，43，44）

を含む装置。

13．カールスタンドフィルター、ディスクフィルター、堆積フィルター、重力分離器、活性炭フィルター、浸透フィルター、分子スクリーン及びイオン交換体及び／又はそれらフィルターの組み合わせからなる群から選択され、濾過されるべき添加剤及び分解生成物の種類に合わされた、物理的及び／又は化学的分離浄化のためのフィルター（12，13，16，31，32）を特徴とする請求項12に従う装置。

14．濾過された処理溶液の収容のための補助的電解容器（14，33）を特徴とする請求項12又は13に従う装置。

15．個々の若しくは全ての新しい特徴又は開示された特徴の組み合わせを特徴とする、所定の物理特性の金属を処理材料の表面上に電解的に析出するための方法。

16．個々の若しくは全ての新しい特徴又は開示された特徴の組み合わせを特徴とする、所定の物理特性の金属を処理材料の表面上に電解的に析出するための装置。

【発明の詳細な説明】

プロセス有機物で電解液から金属を電解的に析出する方法

明細書：

本発明は、可溶性乃至不溶性陽極を用いて金属を電解的に析出するための方法に関するものである。

析出金属の物理的特性は、電解液中の物質の添加によって広い範囲で変化する。このためにプロセス有機物(Prozessorganik)又は添加化合物とも称される有機添加物質が、広く知られている。それは例えば光沢、延び及び硬度のような析出層の特性に対して決定的役割を果たす。導体プレート技術の分野において、このプロセス有機物は光沢形成剤及び均等化剤として公知である。

電気メッキの間、プロセス有機物は連続的に少量、消費される。これは電気メッキ設備の全ての範囲で、即ち、陰極で、陽極で及び電解液容積全体において生じる。プロセス有機物の消費された量は補充されなければならない、これは普通は不連続に行われる。しかしながら、これによって分解生成物と沈澱の増大が起こり、しかも析出を引き起こすプロセス有機物の消費と電解液に存在する有機物の少なくとも一時的に多すぎる量とによって、それが生じる。

電解液中のプロセス有機物の非常に費用のかかる分析的把握の

ために、例えば電解プロセスの転換されたアンペア時のような、後投与(Nachdosierung、後からの適量供給)のための間接的量が考慮される。誤った調整を排除することができない。このような結果になる析出層の質的欠陥がたびたび非常に遅く露見する。言い換えれば、大きな損害が生じうる。その例が、導体プレートの場合の、部品の後からのハンダ付けの際又はその後に効果を表す孔周辺の破壊のようなプロセス有機物に起因した欠陥である。

プロセス有機物の分解生成物は電気メッキ設備の電解液全体で制御不能に分散している。当該分散は、電解槽におけるプロセスに起因した電解液の動きと空気の送り込みによって、並びに副区画と粒子フィルターを通る概して多岐にわたる電解液の循環によって送られる。上記フィルターは分解生成物を分離する状態にない。分解生成物はかなり費用をかけてのみ分析的に検出できる。電解槽での処

理材料へのその作用は、関与物質の多様性のため及び種々の濃度のために予測できない。消費されたプロセス有機物の必要不可欠な連続補充によって、電解液での分解生成物の濃度もまた増大する。この有害な濃縮を濾過によって対処する試みが限定的にのみ成功している。プロセス有機物及びその分解生成物の電気メッキ設備全体での広い分散によって、処理材料が不均一な濃度となることを阻止することができない。それで処理材料の範囲において、プロセス有機物の配量に起因した濃度も分解生成物の量も不安定である。これによって結果は、処理材料に析出す

る金属層の品質が制御不能な変動を受けることとなる。それで例えば導体プレートの電気メッキの際に、分解生成物の沈澱位置に生じる所謂ピッケルのまばらな形成が認められる。この点状の層厚増加を有する処理材料は一般に粗悪品である。同様に一時的に観察される析出層の細粒形成(Griesbildung)もまた粗悪品のもととなる。導体プレートからの銅層の破損伸長(Bruchelongation)もまた、プロセス有機物の分析測定可能な濃度が所定限度にとどまっても、電解浴の連続的有效寿命(fortschreitender Standzeit)とともに低下する。電解液中の夾雑物の許容できない蓄積の防止のために、電解液は連続的にフィルターを通して循環される。0.2 μm 以下までの粒子を分離できる直立フィルターが普及している。有機分解生成物がこのようなフィルターを普通は阻害されずに通過する。未使用のプロセス有機物も同様である。陰極室への濾過循環の還流が電解液の処理材料への流れに用いられる。

プロセス有機物の濃度が十分に高いにもかかわらず析出した層の物理的特性の許容限界が予定を下回る場合、電解液は浄化されなければならない。新しい電気メッキ設備において、新しく調製された電解液の場合、特に電気メッキ層の品質に高い要求が出される場合に、この時期は電流密度に依存するが約3ヶ月後に既に達している。これは例えば導体プレート技術における場合である。電解液と電気メッキ設備のまた別の浄化がその後、短めの時間間

隔が必要である。その理由は、電解液中にあるだけでなく全ての内壁、管、陽極

及びその他の浴の付属品、連結機械及び器具に沈澱するプロセス有機物の分解生成物を完全に除去することがうまくいかないという事実のためである。

有機物の分解産物 (Abbauprodukten) による電解液の浄化は、活性炭処理によって並びに全ての容器及び電解液との接触表面の洗浄によって行われる。このために部分的に有毒な溶剤も必要である。不完全な浄化の欠点のために、更にほぼ一日の間電気メッキ操作が中断されなければならない。その上、電解液の一部を活性炭とともにかなりの費用をかけて污水处理しなければならない。

不溶性陽極を使用する場合、電解槽中の金属含有量は金属析出に対応して連続して補充されなければならない。このために、電解液に添加される金属塩が適する。これは電解液への添加剤としての酸化還元剤でなされる。この際、可逆的な電気化学的置換可能物質であることが問題である。そのような方法が特許公報 D 2 1 5 5 8 9 A 1 に記載されている。電解槽の陽極で、添加剤が酸化される。酸化還元剤のこの酸化段階は、再生空間で外部流れなしで、電解的に析出すべき金属を溶解する。この際、添加剤は更に初期状態に還元される。酸化段階は電解液にあるプロセス有機物に非常に激しく作用する。更に陰極での酸化還元剤の酸化段階の存在が、陰極の電流効率を不経済な値に低下させる。

この方法はそれ故に、プロセス有機物なし行われるような電解

プロセスの場合にだけ満足に機能する。これは例えば無光沢の銅メッキでの場合である。しかしながら析出金属層が電解液へのプロセス有機物の添加によってのみ達成可能な所定の物理特性を有しなければならない場合、先に記載された方法は不適當である。その理由は、電気メッキ設備全体における酸化還元剤のプロセス有機物を害する酸化段階の存在のためである。同様にこの電気メッキ法の場合、プロセス有機物も電気メッキ設備全体の電解液に分散している。結果的に、酸化還元剤の酸化段階によってプロセス有機物が非常に速く分解し、それによって分解生成物が早く濃縮することとなる。

それ故に本発明は、析出層が一定の品質で連続運転が環境を損なわず廉価に可能であるような、有機添加剤を含有する電解液から金属析出する方法と装置を見出すことを課題とする。当該方法は溶解性及び不溶性の陽極を用いることが可能

でなければならない。

当該課題は請求項1及び12によって解決される。本発明の優先的な実施の形態は従属の請求項に挙げられている。

課題解決は、所定の物理特性を備えた金属の処理材料表面への電解析出のための方法と装置を包括する。

当該方法は次の特徴的構成によって特徴づけられる：

ー 金属の物理特性の制御のために用いられる添加化合物（プロセス有機物）を含有し、液体流れによって動かされ、循環する処

理溶液が、処理材料及び陽極と接触すること、

ー 流れによって素早く処理材料に達することができる設備内の箇所で、言い換えれば、プロセスリリバントである箇所で、前記添加化合物が処理溶液に添加されること、

ー 処理溶液が析出空間で陽極の領域からの溶液と混ざり合わないよう流れ技術的に導かれること、

ー 陽極の近傍（陽極空間）にある溶液と処理材料の近傍（陰極空間）にある溶液とがイオン透過手段によってこれら溶液が混じり合わないよう互いに分離されること、

ー 溶液中の未使用の添加化合物と生じた分解生成物とがフィルターによって、陽極空間にある及び／又は陽極空間から及び／又は陰極空間から流れ去る処理溶液から除去されること。

処理溶液は、本質的には繰り返し循環し、場合によっては残った添加剤及び分解生成物を有し処理材料の処理に用いられる溶液と理解される。その外に本質的に概念「溶液」のみが、処理溶液とは異なった組成を有する溶液の特徴づけのために用いられる。

本発明によって、マイナスの作動状態を阻止するために、陽極空間のために指定された溶液に、陽極作用への影響、その溶解挙動並びに陽極でのガス形成を有する添加剤を添加することも可能である。この部分的に過剰な添加剤及び場合によっては別の分解生成物、陽極スラッジ等が、対応して選択され備えつけられた

フィルターで循環において溶液から再び濾過される。

本発明の更なる形態は、添加化合物が、陰極空間と連結した陰極循環流れにある処理溶液から、及び陽極空間と連結し陰極循環流れとは分かれた陽極循環流れにある処理溶液から、個々の循環に属するフィルターによって除去されることにある。

添加化合物の処理溶液中の濃度は、添加化合物の連続消費に少なくとも対応する量での当該化合物の繰り返し添加によって維持される。添加化合物が処理材料のために助成された処理溶液中においてフィルターによって完全に除去される場合、陰極空間における添加化合物の規定濃度の維持のための補充量は計算上、容易に確認されうる。添加化合物が処理溶液に添加される位置で当該溶液中でほとんど不足する化合物のために、後に加えられる添加化合物の量は主として循環する処理溶液の容積から導き出され、分析結果から産出する必要はない。

別の実施態様において、溶液は陰極空間乃至陽極空間から独立した循環路を介して案内され、濾過される。例えば、溶液はフィルターによって分離され導かれ、その後共に個々の空間へ再び運び戻される。

別の実施態様において、連続的な循環ガイドの処理溶液が処理材料からフィルターを介して陽極へ、そして当該陽極から再び循環する処理材料へ案内される。

フィルターとして例えばカールスタンドフィルター(Wickelkerzenfilter)、ディスクフィルター(Scheibenfilter)、堆積フ

ィルター(Anschwemmfilter)、重力分離器(Schwerkraftabscheider)、活性炭フィルター(Aktivkohlefilter)、浸透フィルター(Osmosefilter)、分子スクリーン(Molekularsiebe)及びイオン交換体を用いられる。

添加化合物は、濾過された処理溶液の収容に用いられる補助電解液容器での活性炭を用いた補助フィルターによっても除去される。それ故に活性炭は溶液中に堆積せず、溶液が通り抜けて流れる適当な容器、小袋又は大袋に収納される。

不溶性陽極が電解析出に用いられる場合、析出によって生じた処理溶液中の金属イオンの消費分が、処理溶液に添加された化合物を用いて電気化学的に可逆な

酸化還元系の金属部分の化学分解によって補償されうる。

この場合において、分かれた再生空間に存する金属部分が、当該金属部分の同時分解の際に、再生空間に供給された酸化還元系の金属溶解化合物に実際に全て化学的に還元されるような大きな有効表面を有する場合には非常に有利である。

本発明に係る方法を実施するために、

- ー 析出空間、陽極、当該陽極に対する処理材料の分極 (Polarisierung、偏極) のための電流供給部並びに処理剤の搬送のためのポンプ及び配管、
- ー 処理溶液の流れ誘導のための手段及び／又は陽極の近傍に存する溶液と処理材料の近傍に存する溶液の混合の防止のためのイ

オン透過性手段、

- ー 投与される添加化合物が流れによって急速に処理材料の近傍に達するように配設された添加化合物の適量供給のための手段、
 - ー 生じた分解生成物と余剰の添加化合物を循環して流れる処理溶液から除去するためのフィルター
- を含む装置が用いられる。

以下に本発明に係る方法を図面に基づき説明する。個々に、

図 1 は電気メッキ設備の見取図を、

図 2 は電解液容器のない電気メッキ設備の見取図を、

図 3 は不溶性陽極を有した電気メッキ設備の見取図を、

図 4 はプレート状処理材料のための不溶性陽極を有した電気メッキ設備の見取図を
示す。

図 1 における電気メッキ設備の概略図は、陰極の処理材料 3 の前面及び裏面のための陽極 2 を有した浴容器 1 を示す。

電源 4 によって当該浴に電流が供給される。浴容器 1 はダイヤフラム 5 によって陰極空間 6 と 2 個の陽極空間 7 に液体を通さずイオン透過性に区分されている。陰極空間 6 中の電解液 8 / 処理溶液はここではオーバーフローとして示された流出口 9 を介して流れ出るようになっている。陽極空間 7 の電解液は複数の流出

口10を有する。陰極空間6の電解液はポンプ11によって搬送され、粒子フィルター12に、そして活性炭フィルター13に達し、

その後、電解液容器14に達する。同様に、電解液は陽極空間7からポンプ15によって搬送され、粒子フィルター16を通して電解液容器14に到達する。別のポンプ17が電解液を不図示の多岐弁を介して再び陰極空間6及び陽極空間7に運び戻す。陰極空間6への電解液流れにプロセス有機物が投与される。これは貯蔵容器19から適量供給ポンプ18によって搬送される。陰極空間6での電解液流れはパイプ20によって分散される。

図2は図1に類似であるものの電解液容器を備えない電気メッキ設備を概略的に示す。ここでは電解液は循環しており、したがって連続的に陰極空間6からフィルター12、13を経て陽極空間7に、そしてそこからフィルター16を経て陰極空間6に戻るその他は図2の電気メッキ設備は図1の電気メッキ設備に対応する。

図3は電気メッキ設備の第3実施例において不溶性陽極21を使用した本発明に係る方法の適用を概略的に示す。その電解液は別個の再生空間22において電解的に析出されるべき金属を添加される。再生空間22は金属部片で満たされる。この溶解されることになる金属は電解液を通すように貯蔵されている。電解液の循環案内は図2に基づき説明されたように流出口に対応する。

図4は不溶性陽極25を用いたプレート状処理材料24用電気メッキ設備における本発明に係る方法の原理的流れを示す。処理材料24は水平に電気メッキ設備を通して搬送される。陰極空間

26においてフロー管(Flutrohren)27によって電解液を流される。この電解液はまたダイヤフラム28によって陽極空間29の電解液と液体を通さずにイオン透過性に分けられている。陰極空間26から、ポンプ30によって循環される電解液が粒子フィルター31へ、そして活性炭フィルターに送られ、そこから電解液容器33に到達する。この容器からポンプ35で電解液は陰極用のフロー管27へ及び不溶性陽極25用のフロー管36へ送られる。吸引管37を通して及び

流出口38を介して、電解液はポンプ39によって搬送され、溶解されるべき金属で満たされた再生空間40に到達する。続いての粒子フィルター41を通過して、金属イオンを添加された電解液は電解液容器33に再び供給される。この容器33において、場合によってはなお電解液に存在するプロセス有機物の収容のために、活性炭42が交換可能な囊（小袋）あるいは大袋に貯蔵されうる。貯蔵容器43内のプロセス有機物は適量供給ポンプ44によって搬送され、陰極空間26に導入された電解液に混合される。図4に概略的に示された電気メッキ設備は、溶解性陽極でも運転可能である。この場合、再生容器40が省略される。

図示された全ての電気メッキ設備で使用可能な本発明に係る方法の独自性は、以下に引き続いて説明される。

プロセス有機物にとってプロセス的に関係のある電解液領域は1枚又は複数枚のダイヤフラムによって空間的に小さく保たれる。

電気メッキの場合、この領域は通例は陰極空間のみである。ここで、プロセス有機物は、質的に申し分のない金属層の達成に必要であるよりも大きくない濃度である。少なくとも1枚のダイヤフラムS(5)が図1の電解槽を2つの電解液領域に、即ち、陽極空間7と陰極空間6に分ける。

陰極空間6の電解液はポンプ11によって循環される。電解槽の直後に、図1～4において例として粒子フィルター12並びに活性炭13が電解液の有機成分の除去のために配置される。活性炭フィルターは、実際に電解液になお存在するプロセス有機物全部とその分解生成物が連続的に除去されるような大きさに寸法決めされる。

処理材料の汚れがひどい場合、陰極空間のために付加的電解液循環が別の粒子フィルターを通過して案内される。同様に例えば大量の陽極汚泥量の場合、陽極空間のための独立したフィルターを備えた付加的濾過循環が備えられる。これは利点を有する。粒子フィルター12を通り、活性炭フィルター13を通る循環電解液の流通量が、電解槽のプロセス有機物の消費量に正確に合わせられうる。

フィルター12、13、16、31、32のために、例えばカールスタンドフィルター、ディスクフィルター、堆積フィルター、重力分離器、分子スクリーン

、活性炭処理、浸透フィルター、イオン交換体並びに他の物理的乃至化学的作用の分離装置のような

実際に公知の手段と方法のすべてが用いられうる。更に濾過において電氣的及び磁氣的な場の発生のために電位の使用が可能である。

濾過の後、電解液は図1に従う電気メッキ設備において電解液容器14に達し、そこから再び電解槽に達する。電解液容器14の電解液には本発明に従いプロセス有機物が全くくというほど存在しない。有機物でもたらされた分解生成物はここではそれ故に形成されない。したがって冒頭に述べられた邪魔になる有機物沈殿も生じない。別のポンプ17はプロセス有機物のない電解液を電解槽に戻す。全体として、陰極空間に供給された電解液のみが新しい有機物を連続的な適量供給によって添加されなければならない。目的に適うには電解液が陰極空間6に達する前に、これが行われる。例外的な場合、陽極空間に導かれる電解液にも、固有の有機物が適量供給される。残量は電解槽後の電解液循環において再び濾過される。このために個々に有機物に適応されたフィルターが用いられうる。この状況は図には示されていない。本発明の場合、この適量供給は常に電解液でのプロセス有機物の同一の濃度を、即ち、濃度零を前提とできるのが好ましい。言い換えると、実際のところ、電解液の新たな付加に相当する。これに対して、プロセス有機物の適量供給量は成分毎に電解液の体積単位当たりで公知であり、それ故に非常に正確に且つ大きな技術的コストなしで補充することができる。それで永続的な後供給は、例え

ば周期的ボルタ測定法(Voltametrie)のような技術的に非常にコストのかかるプロセス有機物の分析に依拠しない。散発的な制御は、本発明に従い有機物が存在しないようであるべき範囲におけるプロセス有機物の検出だけに限られる。

プロセス有機物の後からの適量供給は連続的に又は準連続的に行われ、電解槽において、そしてそこでプロセスに関連した空間にのみ、まさに再び必要な濃度に調整される。適量供給場所として、電解槽の近傍における電解液循環の配管系での吹き込み位置(Impfstelle)が適している。プロセス有機物の消費量はまた、

容積的に僅かである。多めの容積の適量供給が技術的に簡単であるという理由で、プロセス有機物は電解槽から処理材料によって電解液が引き出されることを認めるように、予め希釈化されうる。希釈化のために、適切な液体又は電解液自体が考慮される。吹き込み位置へのこのプロセス有機物の連続的適量供給と配管でのその混合は、電解槽のプロセスに関連した空間でのその均一な分布を保証する。

図 2 に対応する別の電気メッキ設備において、電解液は陰極空間 6 から取り出され、濾過後、プロセス有機物がなく、陽極空間 7 へ導かれる。そこからポンプ 15 を用いて再び陰極空間へ戻され、その際にこの電解液は既述のように適量供給によってプロセス有機物を添加される。

陽極空間の電解液の陰極空間の電解液との混ざり合いを避ける

ためのダイヤフラムの使用をやめてもよい。この場合、電解槽に復帰（返送）した電解液の流れ誘導は、混ざり合いが起こらないように選択される。理論的空間区分の範囲における適切にセットされたフロー管によって、これは実現可能である。図 4 に従う電気メッキ設備において、フロー管 36 で陽極 25 に、またフロー管 27 で陰極に目的に合致して流れてくる。十分な電解液循環量と対応する流れ速度で、ダイヤフラム 28 は省略可能である。

不溶性陽極を使用する場合、電解液での金属含有量は適切な酸化還元剤によって補充可能である。しかしながら、そのために陰極で必要とされるプロセス有機物が酸化還元剤の酸化段階と混じり合わないよう考慮しなければならない。本発明に係る方法はぴったりとこの要求を解決する。プロセス有機物は、ダイヤフラム 5、28 によって分けられ酸化還元剤の攻撃的な酸化段階のない陰極空間 6、26 にのみ存在する。それ故に、ここで有機体は保護される。陽極空間 7、29 とそれに続く再生空間 22、40 はプロセス有機物がないが、再生空間 22、40 での金属の溶解に必要な酸化還元剤の酸化段階を含む。

補助的に再生空間 22、40 において溶解すべき金属の十分に大きな有効表面の供給によって酸化還元剤の酸化段階の電解液に存するイオンのすべてが還元される場合、再生空間から陰極空間へ搬送されるべき電解液にはプロセス有機物を

侵しうる攻撃的な物質が存在しない。本発明はそれ故に、酸化還元剤によって電解

液の金属蓄積を可能とする。

本発明に従う方法は、プロセス有機物の添加剤を含有する電解液から耐久性のある高品質の金属層の析出を保証する。その際、溶解性及び不溶性の陽極を使用することが可能である。更に当該方法は、プロセス有機物の濃度の単純な出発状況に戻す条件で、品質的に重要なプロセス有機物の適量供給が行われることを保証する。それによって、技術的に非常に簡単で再生可能なプロセス処理がもたらされる。電解液中のプロセス有機物の費用のかかる分析的実値確認は必要でない。これは、電解液を頻繁に且つ費用をかけて分析することなく、それぞれ任意の、特に最小の濃度においてそれぞれ任意のプロセス有機物を用いることができることを含んでいる。

【图1】

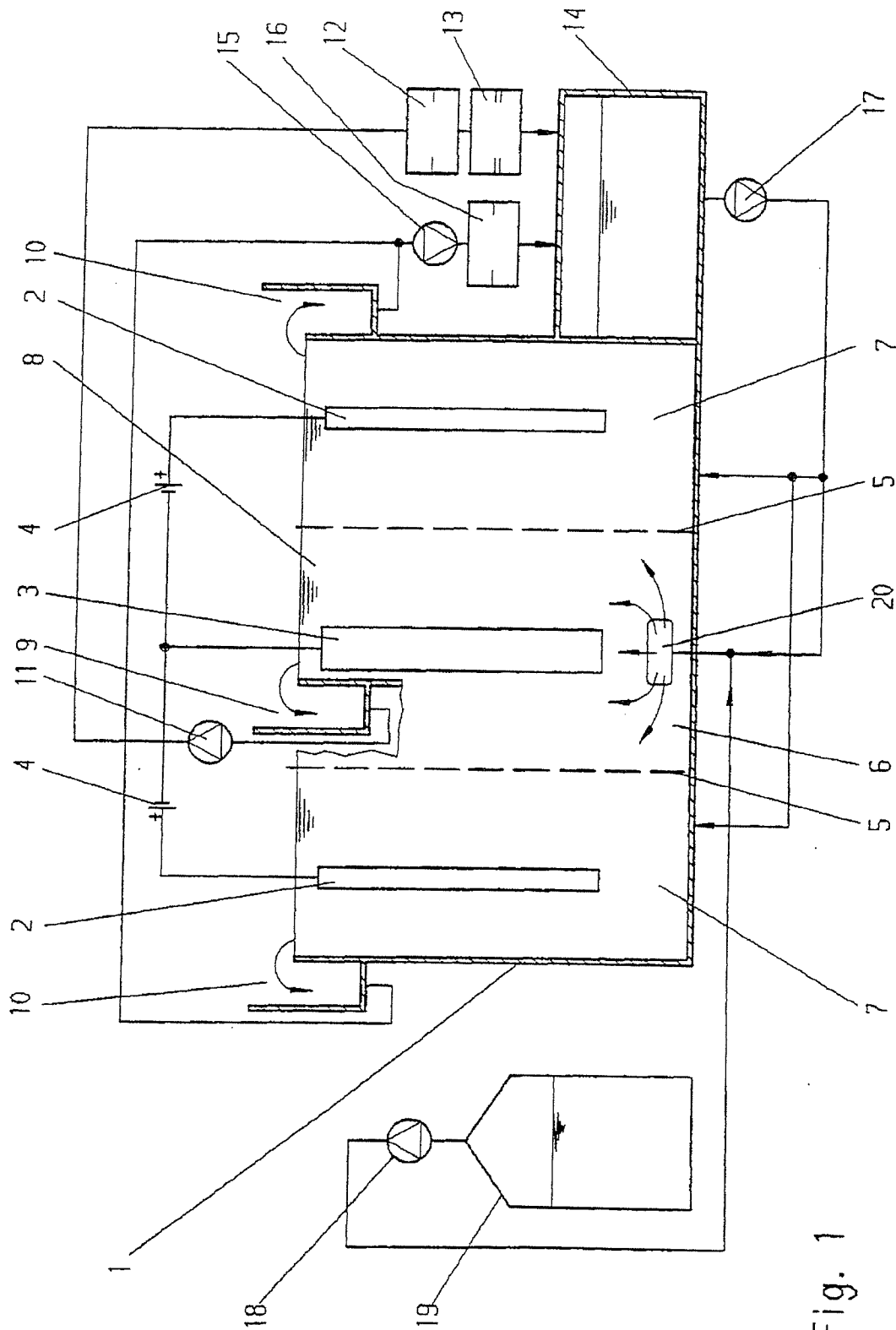


Fig. 1

【图2】

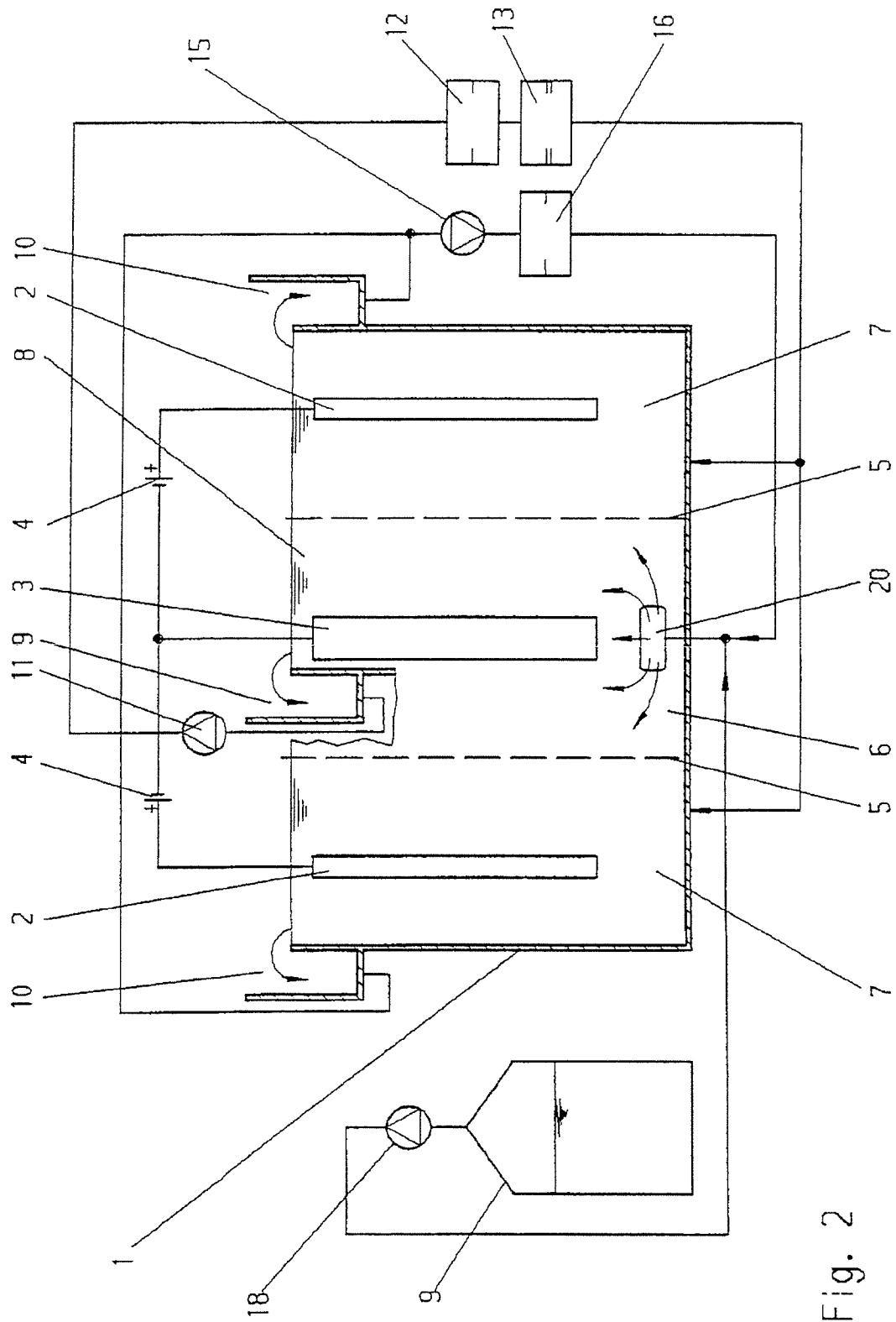


Fig. 2

【图3】

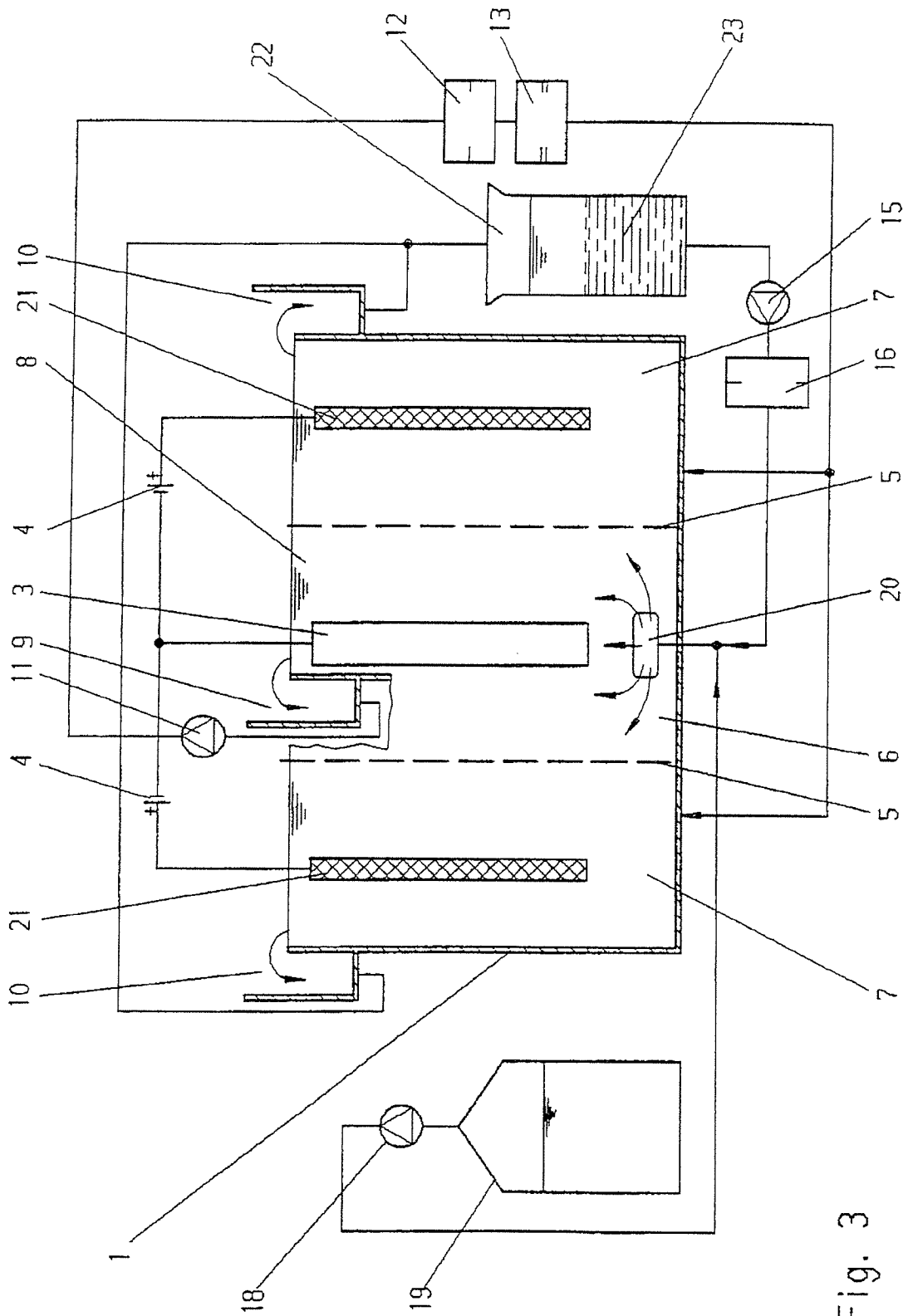


Fig. 3

【图4】

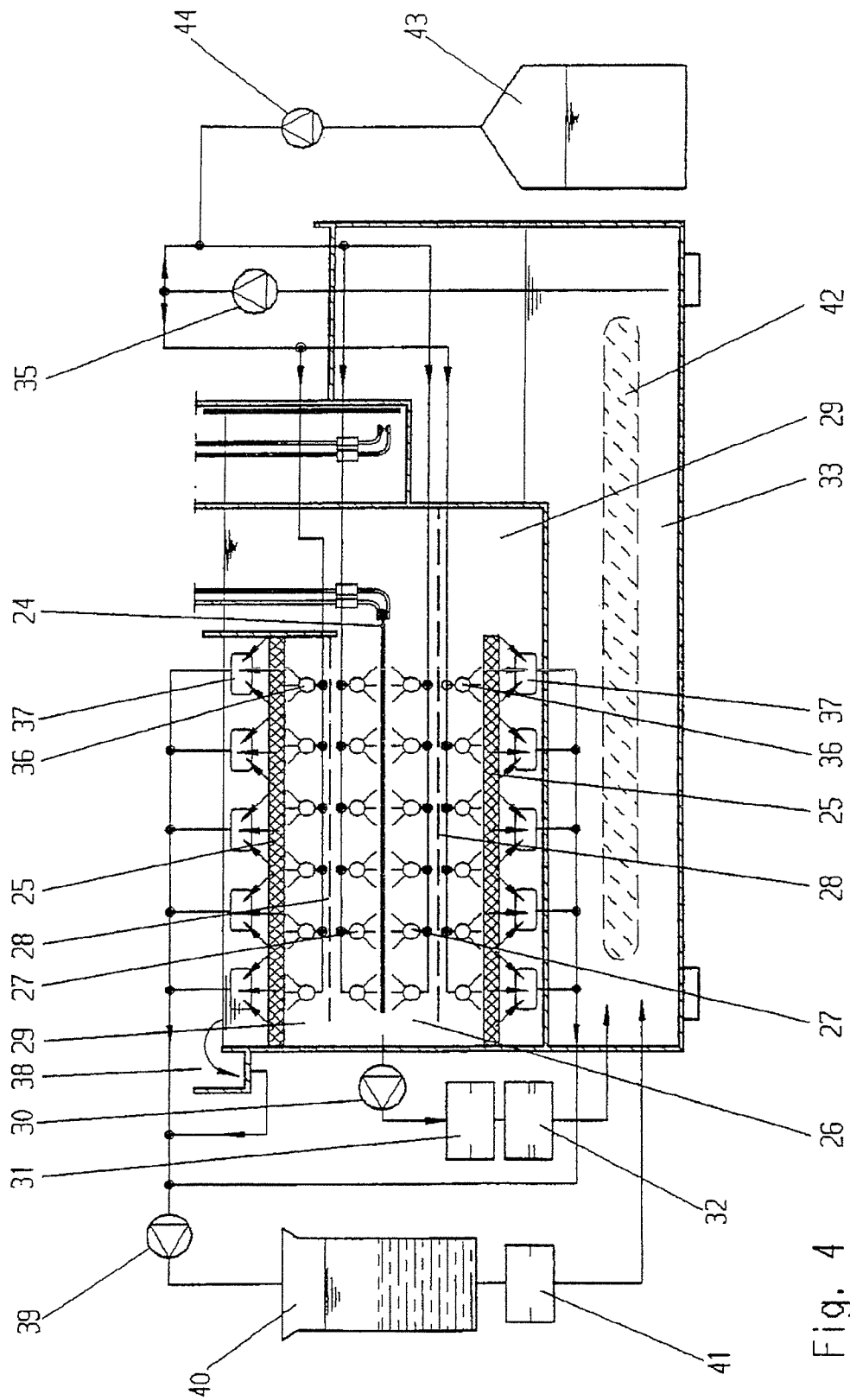


Fig. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 95/00297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶: C25D 21/06, C25D 3/02, C25D 21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶: C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD, A, 215 589 (VEB GALVANOTECHNIK) 14 November 1984 (14.11.84), abstract (cited in the application).	1, 15
A	DE, A, 4 137 377 (FA. RUDOLF JATZKE) 19 May 1993 (19.05.93), claims 1, 6.	1, 6, 12, 15, 16
A	DE, A, 4 031 979 (HUANG YUN-FU et al.) 02 April 1992 (02.04.92), abstract.	1, 12, 15, 16
A	DE, A, 2 729 387 (SCHERING AG) 18 January 1979 (18.01.79), claims 1, 3, 6.	1, 6, 7, 12, 15, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 1995 (16.11.95)

Date of mailing of the international search report

7 December 1995 (07.12.95)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成14年6月18日(2002.6.18)

【公表番号】特表平9-509222

【公表日】平成9年9月16日(1997.9.16)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-522071

【国際特許分類第7版】

C25D 21/06

17/00

21/18

【F I】

C25D 21/06

17/00 H

21/18 E

手続補正書

平成13年12月25日

特許庁長官 及川 耕造 殿

1. 事件の表示

特願平 7 - 5 2 2 0 7 1 号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出人

名称 アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット
ベシュレンクテル ハフツング

3. 代理人

住所 東京都新宿区四谷4丁目2番5号

KDビル 〒160-0004 TEL 03-3350-4841

氏名 井理士 (6313) 伊 藤 武 久

(外1名)



4. 補正対象書類名 (1) 請求の範囲

5. 補正対象項目名 (1) 請求の範囲

6. 補正の内容 別紙の通り

— 別 紙 —

請求の範囲：

1. 金属の所定の物理特性の制御のために用いられる添加化合物が添加され液流によって動かされ循環する処理溶液を用いて上記金属を処理材料の表面に電解的に析出するための方法にして、

— 添加化合物が流れによって素早く処理材料に到達することができる設備の位置で処理溶液に添加され、

— 溶液が処理材料と陽極とに接触し、そして

— 析出空間での処理溶液が導かれ、及び／又は陽極の近傍（陽極空間）にある溶液と処理材料の近傍（陰極空間）にある溶液とがイオン透過性手段によって相互に隔てられ、これらの溶液が混じり合わず、

— 生じた分解生成物と消費されなかった添加化合物とがフィルターによって陽極空間にある溶液及び／又は陽極空間及び／又は陰極空間から流れ出る溶液から除去される方法。

2. 陽極空間に供給された処理溶液に、特有の添加剤が過量供給され、陽極空間で生じる分解生成物を含めてその残留物が、濾過されるべき構成要素に過するフィルターによって、循環する処理溶液から濾過されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 添加化合物が、陰極空間とつながる陰極流れ経路にある処理

溶液及び陽極空間とつながり陰極流れ循環から隔てられた陽極流れ循環にある処理溶液から、個々の循環に付設されたフィルターによって、分離されることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

4. 陰極空間に流れ添加化合物を含有しない処理溶液に、定期的に、処理溶液中で調整されるべき程度に対応する量の添加化合物が添加されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

5. 後投与される添加化合物の量が、概ね不足する添加化合物の結果として、当該化合物が処理溶液に添加されるべき箇所、循環する処理溶液容量から導出されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

6. カールスタンドフィルター、ディスクフィルター、堆積フィルター、重力分離器、活性炭フィルター、浸透フィルター、分子スクリーン及びイオン交換体からなる群から選択されたフィルターが使用されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

7. 溶液がまず第一粒子フィルターにおいて、その後、活性炭によって濾過されることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

8. 処理溶液が処理材料からフィルターを介して陽極に、そしてそこから再び処理材料に戻すように循環されることを特徴とする

請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

9. 陽極空間の溶液と陰極溶液の溶液とが別々に循環され、濾過されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

10. 不溶性陽極の使用の際に、金属の電解析出によって生じた処理溶液中の金属イオンの消失が、処理溶液に添加された電気化学的に可逆な酸化還元系の化合物による金属部分の化学的分解によって、補償されることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

11. 金属部分の同時分解の際に再生空間に循環して供給された酸化還元系の金属溶解化合物の実用上全てが、化学的に還元されるような大きさの有効表面を、分離した再生空間(10)にある金属部分が有することを特徴とする請求項10に記載の方法。

12. 液体流れによって動き循環する処理溶液を用いて処理材料(3, 24)(陰極)の表面上に所定の物理特性の金属を電解的に析出するための装置にして、金属の物理特性の制御のために用いられる添加化合物が適量供給されるようになっており、

— 処理材料用の析出空間(6, 26; 7, 29)、陽極(2, 25)、当該陽極に対して処理材料を循環するための電力供給部(4)並びに装置内に処理溶液を搬送するためのポンプ(11, 15, 17, 30, 35)及び配管、

— 処理材料への処理溶液の流れ案内のための手段及び／又は陽

極の近傍(陽極空間(7, 29))にある溶液と処理材料の近傍(陰極空間(5, 26))にある溶液との混ざり合いの回避のためのイオン透過性手段(5, 28)、

— 適量供給されるべき添加化合物が直接処理材料に流されることとなる循環での位置に配属された、処理溶液への添加化合物の適量供給のための手段(18, 19, 43, 44)

を含む装置。

13. カールスタンドフィルター、ディスクフィルター、堆積フィルター、重力分離器、活性炭フィルター、浸透フィルター、分子スクリーン及びイオン交換体及び／又はそれらフィルターの組み合わせからなる群から選択され、濾過されるべき添加剤及び分解生成物の種類に合わされた、物理的及び／又は化学的分離浄化のためのフィルター(12, 13, 16, 31, 32)を特徴とする請求項2に記載の装置。

14. 濾過された処理溶液の収容のための補助的電解容器(14, 33)を特徴とする請求項12又は13に記載の装置。